

DERWENT-ACC-NO: 1985-287717

DERWENT-WEEK: 198546

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD.

TITLE: Surface treatment compsn. for metals - contains reaction
prod. of organic resin contg. di: or tri: (alkoxy or
alkoxyalkoxy) silane gp. and silica particles

PATENT-ASSIGNEE: KANSAI PAINT CO LTD[KAPA]

PRIORITY-DATA: 1984JP-0056798 (March 24, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 60199074 A	October 8, 1985	N/A	022	N/A
JP 90009067 B	February 28, 1990	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 60199074A	N/A	1984JP-0056798	March 24, 1984

INT-CL (IPC): C08F008/42, C08G077/36 , C08K003/36 , C08L101/10 ,
C09D003/82 , C09D183/04 , C09D201/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60199074A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. comprises a composite resin produced by reacting organic resin incorporating di- or tri-(alkoxy or alkoxyalkoxy)silane radical in resin structure, and silica particles, at temp. from at least 10 deg.C. to b.pt. in the presence of (in)organic acid.

Pref. object to be surface-treated is of steel, steel alloy, Al (alloy) or Zn (alloy). Pref. surface metal is treated with phosphate or chromate. Pref. treated surface is coated with aq., non-solvent or powder.

USE/ADVANTAGE - Compsn. is used for surface treating metals. Compsn. form s a film having high corrosion resistance, appropriate property as a base coat, high wear resistance, low contamination property and good fire retardant property. /0

DERWENT-CLASS: A26 A82 G02 M14

CPI-CODES: A10-E22; A12-B04; G02-A05; G02-A05D; G02-A05E; M14-K;

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-199074

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月8日

C 09 D 3/82

6516-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全22頁)

⑮ 発明の名称 表面処理組成物及び表面処理方法

⑯ 特 願 昭59-56798

⑰ 出 願 昭59(1984)3月24日

⑱ 発 明 者 三 代 沢 良 明 平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
⑱ 発 明 者 吉 井 和 雄 平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
⑱ 発 明 者 小 沢 一 彦 平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
⑲ 出 願 人 関西ペイント株式会社 尼崎市神崎町33番1号
⑲ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外2名

明 細 書

1 発明の名称

表面処理組成物及び表面処理方法

2 特許請求の範囲

1. ソ又はトリ(アルコキシ又はアルコキシアルコキシ)シラン基を有機樹脂骨格中に含有せしめた有機系樹脂とシリカ粒子とを、無機酸又は有機酸の存在下に10℃以上沸点以下の温度範囲で反応せしめてなる複合体樹脂を主成分とする表面処理組成物。

2. 上記の複合体樹脂にアミノ樹脂および又はエポキシ樹脂を加えてなるものを主成分とする第1項記載の表面処理組成物。

3. 上記第1項又は第2項記載の組成物の溶液を被塗物の表面に塗布することを特徴とする表面処理方法。

4. 被塗物が、鋼及び合金鋼、アルミニウム及

びアルミニウム合金、亜鉛及び亜鉛合金、及びこれらの金属類を複層にした金属類から選ばれる特許請求の範囲第3項記載の表面処理方法。

5. 被塗物がリン酸塩処理又はクロム酸塩処理した表面処理金属板である特許請求の範囲第3項又は第4項記載の表面処理方法。

6. 第4項及び第5項記載の表面処理を施した表面処理板に有機溶剤系、水系、無溶剤系、粉体系から選ばれる一種又は二種以上の塗料を塗布することを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の表面処理方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、アルコキシ(又はアルコキシアルコキシ)シラン基を樹脂骨格中に必須成分として含有する有機系樹脂と粒子径が500mμ以下のシリカ粉末とを反応させてなる複合体樹脂を主成分とする表面処理用組成物、および更にこの表面処

腐蝕組成物を特に金属表面に塗布して、高度の耐食性、塗装下地性、耐摩耗性、耐汚染性、難燃性などを有する被膜を形成させることを目的とする金属の表面処理方法に関する。

従来、主として金属の腐食防止ならびに加飾用としてアルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂などの有機樹脂を被膜形成要素とした塗料が用いられている。この有機樹脂は透明で、たわみ性があり、被膜形成の容易さ、被覆性などが良好であるという長所を有するが、一方では硬度が低く傷つき易いこと、可燃性であること、さらに石油資源の枯渇、有機溶剤揮散による公害発生などの欠陥も有している。近時、これらの欠陥を有さない新規な被膜材料の開発が要望されているのである。かかる欠点を補う材料として、資源的に無尽蔵な天然鉱物類およびそれらから派生するいわゆる無機重合体（例えばシリケート、コロイダルシ

リカなど）の適用が考えられるが、しかしながら、現在実用可能とされているこれらの無機重合体では、形成被膜が硬く、難燃性で無公害であるという利点を有しているものの、連続被膜の形成性、柔軟性、衝撃強度などが有機重合体に比べて、著しく劣るとともに、被塗物上での被膜形成にさいしては数百度の高温に焼付けることを必要とすることなどから現状では塗料材料として実用性に乏しい。一方、金属材料に耐食性と塗装下地性を付与する目的で塗装に先立ちあらかじめクロム酸塩あるいはリン酸塩などの表面処理液で処理を施す工程、いわゆる表面処理が一般におこなわれているが、近時、これら表面処理液の毒性公害が社会的問題として取りあげられるにいたり、その改善が望まれている現状にある。

本発明者は上記有機樹脂、無機重合体、表面処理液における種々の問題点を解決すべく、有機樹

脂の有するすぐれた被膜形成性、被覆性、柔軟性などの長所と、無機重合体の有するすぐれた硬さ、不燃性、金属に対する防食性などの特長とを兼ね備えた、全く新規な工業材料を創製すべく鋭意研究を重ねた結果、たとえば、特公昭53-5914号、特公昭54-19120号、特公昭54-34406号、特公昭54-34783号、特公昭54-34784号の各公報に開示されているごとく、水分散性コロイダルシリカ、水溶性または水分散性有機樹脂およびアルコキシシラン化合物の三成分系よりなる、いわゆる、有機-コロイダルシリカ複合体組成物が前記の社会的要望項目に十分適合することを見出し、主として金属の表面処理システムとして多くの分野で実用化されている。たとえば、上記発明になる組成物を金属に被覆した場合それによつて形成された被膜は、従来の有機樹脂被膜に比べて、同じ被膜厚さでその

耐食性は塩水噴霧促進テストで5〜10倍にも速するものである。また、更に防錆性を高める方法として、メッキ鋼板にあらかじめ公知のクロム酸処理を施し、次いでその表面に本出願人の発明になる上記複合体組成物を塗布した複層鋼板も提案されている（例えば特開昭57-108292号公報）。

しかしながら、上記有機-コロイダルシリカ複合体組成物の被膜自体は実用上ほぼ満足できる性能を有してはいるが、該組成物を金属材料に塗装下地処理剤（表面処理剤）として塗装し、次いでその上にプライマー、中塗りまたは上塗り塗料などを塗布する等と、その塗装板の耐水性、耐アルカリ性が不十分で、塗布した塗膜の付着性が十分でなかつたり、該複合体組成物被膜の耐有機溶剤性が不足して、塗布した塗料中に溶解し、該複合体被膜本来の有する性能が消失するなどの不具合

が発生する場合があつた。

たとえば、上記の提案になる有機-コロイダルシリカ複合体組成物を被覆した表面処理鋼板は、片面被覆鋼板として自動車外板、家電機器などに用いられており、有機-コロイダルシリカ複合体組成物を被覆した鋼板自体は優れた防食性を示すことが知られているが、これらの表面処理鋼板にさらに上塗塗装するにあたり、例えばプレス加工時に付着したプレス油を除去するためのアルカリクリーナーによる脱脂処理、または自動車用耐食性鋼板ではカチオン電着塗装処理の際にアルカリ性雰囲気中に曝された場合などにおいて、上記の複合体の皮膜が膨潤ないしは軟化して、該皮膜が変質し、そのため、次いで塗装する塗膜との密着性が著しく損われることがある。また、かかる不具合点を改良する手段として、該複合体組成物にアミノ樹脂あるいはエポキシ樹脂などの架橋剤を併

用して、形成皮膜をより強じんにする方法もあるが、これでも十分ではなかつた。

そこで本発明者は、上記の従来の有機-コロイダルシリカ複合体組成物における上記欠陥の発生原因について、特に該複合体組成物の生成反応メカニズムから考察した結果、コロイダルシリカとアルコキシシラン化合物とはシラン化合物の加水分解によつて生成したシラノール基（無機性水酸基）とコロイダルシリカ粒子表面のシアノール基との脱水縮合反応で容易に形成されるシロキサン結合によつて、強固な共有結合性を形成するが、それに対し、有機樹脂と該両成分との結合は、シラン化合物に含まれる有機基と有機樹脂とによるファンデアワールズ力的結合ないしはシラン化合物のシラノール基、コロイダルシリカのシラノール基と有機樹脂中の水酸基、カルボキシル基、アミノ基などの水素結合的など上記両成分間の共

有結合に比べ弱い結合が主体的に形成しているところにあると予想した。そこで、このような予想にもとづき、上記後者すなわち、有機樹脂とシリカ成分とを共有結合に近い結合状態にすることによつて前記の欠陥を解消した強じんな皮膜を形成する複合体組成物が得られると考察、鋭意研究を重ねた結果、上記の既に提案した有機-コロイダルシリカ複合体の組成物の各成分において、有機樹脂に予めアルコキシシラン化合物を共縮重合ないしはグラフト重合させることによつてアルコキシシラン基を骨格中に含有せしめた有機樹脂（以下「シラン化樹脂」と称する）を調製し、該有機系樹脂骨格中にアルコキシシラン化合物を共有縮合的に導入し、次いでこのシラン化樹脂を水および酸触媒の存在下で該シラン化樹脂中のアルコキシシラン基を加水分解してシラノール基とし、該シラノール基とシリカ粒子表面のシラノール基

とを結合させることによつて、有機-シリカの共有結合性の複合体樹脂が得られ、該複合体樹脂が前記した種々の欠陥を解消できることを見出し、本発明を完成するに至つた。

かくして本発明に従えば、すなわち（アルコキシ又はアルコキシアルコキシ）シラン基を有機樹脂骨格中に含有せしめた有機系樹脂（シラン化樹脂）とシリカ粒子とを水と無機酸又は有機酸の存在下に、10℃以上沸点以下の温度範囲で反応せしめてなる有機-無機複合体樹脂（以下、

「複合体樹脂」と称する）組成物もしくは該複合体樹脂にアミノ樹脂および又はエポキシ樹脂を併用してなる組成物、及び該組成物の希液又は分散液を被塗物表面に塗布することからなる表面処理方法が提供される。

本発明で用いる複合体樹脂はたとえば下記の方法によつて合成することができる。

(4) 水分散性シリカ、水溶性もしくは水分散性のシラン化樹脂、水および無機酸又は有機酸からなる混合物を10℃以上 点以下の温度範囲で反応せしめる。

(5) 有機溶剤分散性シリカ、有機溶剤溶解（もしくは分散）性のシラン化樹脂、有機溶剤、水および無機酸又は有機酸からなる混合物を10℃以上沸点以下の温度範囲で反応せしめる。

以下に、該複合体樹脂の製造方法について説明する。

(1) シリカ粒子

本発明で用いるシリカ粒子とは、一次粒子径が5～50mμ、二次粒子径が500mμ以下の超微細な無定形のシリカ粒子が好適に用いられ、粒子表面にシラノール基を有しており、市場への供給形態によつてたとえれば下記の3種類に分類され、いずれも本発明に用いることができる。

例えば商品名スノーテックス-OまたはスノーテックスOL（日産化学工業（株）製）で市販されている非安定化シリカ（pH2～4）が利用できる。一方、塩基性側のコロイダルシリカとしては、微量のアルカリ金属イオン、アルミニウムイオン、アンモニウムイオン又はアミンの添加によつて安定化したシリカ（pH8.4～10）があり、商品名スノーテックス20、スノーテックスC、スノーテックスN（以上は日産化学工業（株）製）などをあげることができる。

(3) 前記配合方法(5)で用いる有機溶剤分散性シリカ（以下、このものを「オルガノシリカゾル」と称す）は、例えば米国特許第2285449号に記載された炭素数1～5の低級脂肪族アルコールに分散されたものがあげられる。すなわち、水性コロイダルシリカを有機溶剤で置換したメタノール又はイソプロパノール分散媒体が実用的に供

(1) シリカ微粉末：一般に乾式シリカと称される一次粒子径が5～50mμのもので、四塩化ケイ素の燃焼によつて製造される。このシリカ微粉末は上記の合成方法(4)、(5)に従つて、水分散液又は有機溶剤分散液のいずれかの形態にして使用される。具体的にはアゲサ社の商品名AEROSILなどが利用できる。

(2) 水分散性シリカ：いわゆるコロイダルシリカであつて、水ガラスの脱ナトリウム（イオン交換法、酸分解法、解膠法）によつて製造され、一次粒子径が5～50mμで、このものは通常水分散液として供給されており、それをそのまま前記配合方法(4)に使用することができる。該コロイダルシリカは、水分散液の状態で酸性側、塩基性側のいずれであつても用いることができ、水溶性もしくは水分散性のシラン化樹脂との反応は酸性領域で行なうため、酸性側のコロイダルシリカ、

されており、本発明ではいずれのタイプも使用することができる。

(2) シラン化樹脂

これは、上記シリカ粉末と反応せしめて複合体樹脂を製造するためのものであつて、有機樹脂骨格に、ジまたはトリ（アルコキシまたはアルコキシアルコキシ）シラン基（以下「アルコキシシラン基」と略称する）を結合せしめてなるものである。

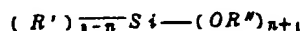
該シラン化樹脂は、1分子中に2～3個のアルコキシシラン基および少なくとも1個の後述する特定官能基を有してなるアルコキシシラン化合物を、それ自体で重合、もしくは重合性不飽和ビニル単量体と共に共重合せしめるか、または有機樹脂と反応せしめることによつて得られる。

(2)-1 アルコキシシラン化合物

1分子中に2～3個のアルコキシシラン基と少

なくとも1個の特定官能基とを有する化合物であつて、該特定官能基として、例えばビニル基($\text{CH}_2=\text{CH}-$)、アミノ基(NH_2-)、グリシドキシ基($\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$)およびメルカプト基($\text{HS}-$)などがあげられ、該化合物は、いわゆるフアンクシヨナルシラン化合物またはシランカップリング剤とも称されており、下記一般式で表わされるものから選ばれた1種もしくは2種以上が使用できる。

一般式



[式中、 R' は前記特定官能基を有するもので、ビニル基、 γ -アミノプロピル基、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピル基、 γ -メルカプトプロピル基、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -メタクリルオキシプロピル基、 R^n は炭素数1~8のアルキル基、アルキル

アルコキシ基、アリル(Arlyl)基、アリール(Arlyl)基およびこれらのアルコキシ基、

n は1~2の整数である]

かかる一般式で示されるアルコキシシラン化合物として、例えば、ジビニルジエトキシシラン、ジビニル- β -メトキシエトキシシラン、ジ(γ -グリシドプロピル)ジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス- β -メトキシエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β (3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランなどをあげることができる。

本発明において、上記一般式で示されるアルコキシシラン化合物のうち、特に好適に使用できるものとして、 γ -メタクリロキシプロピルトリメ

トキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどがあげられる。

(2)-2 ビニル単量体

これは、重合性不飽和結合を少なくとも1個有する単量体であつて、前記アルコキシシラン化合物のうち、ビニル基を有する化合物と反応(共重合)せしめてシラン化樹脂を製造するのに有用である。該ビニル単量体としては、例えば以下に列挙するものが使用できる。

アクリル酸のアルキル(炭素数1~22)エステル類：例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラリルアクリレートなど。

メタクリル酸のアルキル(炭素数1~22)エステル類：例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 n -ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレートなど。

水酸基含有ビニル単量体類：例えばヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなど。

カルボキシ基含有ビニル単量体類：例えばアクリル類、メタクリル酸、無水マレイン酸、ビニル酢酸など。

アミノ基含有ビニル単量体類：例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、アリルアミン、 N -イソプロピルアクリルアミド、 N - n -ブトキシメチルアクリルアミドなど。

グリシジル基含有ビニル単量体類：例えばグリ

シジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルアクリレートなど。

その他のビニル単量体類：例えばステレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、ビニルトルエン、ジビニルトルエン、塩化ビニリアンなど。

本発明において、シラン化樹脂の製法の一例としてビニル基含有アルコキシシラン化合物のみを重合せしめることがあげられるが、それによつて得られるシラン化樹脂の硬さ、柔軟性、架橋性などを付与する目的で、上記した各種ビニル単量体を共重合せしめることが好ましい。ビニル単量体を共重合させる割合は、ビニル基含有アルコキシシラン化合物との合計量にもとづいて、30重量%以下、好ましくは5~20重量%が適している。そして、これらの割合ならびに共重合は、通常の溶液重合、エマルジョン重合、懸濁重合などによ

つて行なわれる。

かかる重合もしくは共重合反応によつて得られた生成樹脂（シラン化樹脂）の骨格には、ビニル基を有するアルコキシシラン化合物に含まれる2~3個のアルコキシシラン基が結合しているのである。また、この重合体をアルキド、エポキシ、ポリブタジエン、ポリウレタン、フェノール樹脂もしくはアミノ樹脂などによつて変性したのも使用できる。

(2)-3 有機樹脂

これは、前記アルコキシシラン化合物が有する特定官能基（例えば、アミノ基、グリシドキシ基、メルカプト基など）と反応する官能基、例えばエポキシ基、メチロール基、 $-NHCONHCH_2OH$ 、カルボキシ基、エステル基、アルデヒド基、カルボニル基、ハロゲン元素、アミノ基、水酸基、不飽和結合、イソシアネート基、メルカプト基など

から選ばれた1種もしくは2種以上の官能基を側鎖および（または）主鎖に有する有機樹脂である。

かかる官能基を有する有機樹脂としては、例えば、アクリル系共重合体、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリブタジエン樹脂、一塩基酸（脂肪酸も含む）もしくは多塩基酸変性ポリブタジエン、メチロール化フェノール樹脂、メチロール化尿素樹脂、メチロール化メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリアン樹脂、アルカノールアミン変性ポリウレタン樹脂、ポリカルボン酸樹脂、アルデヒド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、不飽和結合を導入したアクリル樹脂、アルキド樹脂ならびにエポキシ樹脂、ポリビニルアセタール類、合成乾性油、マレイン化油、合成ゴムおよびこれらの2種以上の混合物、付加縮合物などがあげられ、これらは水溶化（もしくは水分散化）が可能なものあるいは有機溶剤に可能な

もののいずれでも使用でき、水溶性（もしくは水分散性）の樹脂は前記(4)による複合体樹脂の製造に、また有機溶剤可溶型樹脂は前記(5)による複合体樹脂の製造に使用される。前記した樹脂の中で、本発明に好適なものは、有機溶剤可溶で、分子内に水酸基を含有する樹脂であり、中でもアクリル系共重合体、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアセタール類が好適である。

上記のアクリル系共重合体は、前記(2)-2で例示したビニル単量体を、好ましくは水酸基含有ビニル単量体を併用して、溶液重合法、エマルジョン重合法又は懸濁重合法等によつて合成されるアクリル共重合体であり、さらに該共重合体をアルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリブタジエン、ポリウレタン、フェノール樹脂もしくはアミノ樹脂などによつて変性したアクリル共重合体であることができる。

水酸基含有不飽和ビニル単量体の配合割合は、得られるアクリル系共重合体と反応せしめるアルコキシシラン化合物の量によつて任意に変わり得るが、通常は少なくとも5重量%を必要とし且つ最終反応生成物中に水酸基が残存しない範囲が好適である。

また、アルキド樹脂は、多塩基酸と多価アルコールとを通常の合成方法によつて反応せしめて得られる一般に公知のものが使用できる。例えば油変性アルキド樹脂、ロジン変性アルキド樹脂、フェノール樹脂変性アルキド樹脂、ステレン化アルキド樹脂、アクリル変性アルキド樹脂、エポキシ樹脂変性アルキド樹脂、シリコン樹脂変性アルキド樹脂、オイルフリーアルキド樹脂（ポリエステル樹脂）等である。

エポキシ樹脂としては従来から公知のポリフェノール、脂肪族多価アルコールのジ又はポリグ

リシジルエーテル類、及びジカルボン酸ジグリシジルエステル類、含窒素ヘテロ環を含むエポキシ化合物、フルフリルグリシジルエーテルなどの水溶性エポキシ樹脂及び通常の溶剤可溶型のエポキシ樹脂をあげることができる。中でも好適な具体例としては、平均分子量が少なくとも約350、好適には約350~3000及びエポキシ当量150~3000、好適には200~2000の範囲のポリフェノールのポリグリシジルエーテルであり、更にこれらのエポキシ樹脂の変性樹脂類、たとえば、脂肪酸変性エポキシ樹脂、多塩基性酸変性エポキシ樹脂、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂、アルキド樹脂変性エポキシ樹脂、ポリブタジエン樹脂変性エポキシ樹脂、フェノール樹脂変性エポキシ樹脂、アミン又はポリアミン変性エポキシ樹脂、ポリアミド-ウレタン変性エポキシ樹脂などが用いられる。

また、ポリビニルアセタール類としてはポリビニルエステル（ポリ酢酸ビニル、ポリプロピオン酸ビニルなど）の加水分解物をホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒドなどでアセタール化することによつて得られるポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラールなどのビニル樹脂であつて、数平均重合度250~1500のポリビニルエステルが用いられているものがよい。アセタール化度は55~88モル%、ヒドロキシル基含有率は10~45モル%のものが好ましい。

上記のアルコキシシラン化合物と有機樹脂とを反応せしめて、アルコキシシラン基を共有結合的に有せしめてなるシラン化樹脂を製造するにあたり、アミノ基（特定官能基）を有するアルコキシシラン化合物に対しては、例えば、エポキシ基、メチロール基、 $-NHCONHCH_2OH$ 、カルボキシル

基、アルデヒド基、カルボニル基、ハロゲン元素などを有する有機樹脂を反応させることが好ましい。また、グリシドキシ基含有アルコキシシラン化合物に対しては、例えばアミノ基、水酸基、カルボキシル基などを有する有機樹脂を反応せしめることが好ましい。さらに、メルカプト基を有するアルコキシシラン化合物に対しては、例えば重合性不飽和結合、イソシアネート基、メルカプト基などを有する有機樹脂を反応せしめることが好ましい。

このような反応は、後記する触媒などの存在下で、付加または縮合などの反応で行なわれる。

このように、アルコキシシラン化合物は、それ自体またはビニル単量体もしくは有機樹脂との間に、重合反応、付加反応、縮合反応などによつて結合しており、その結果、アルコキシシラン基を共有結合的に樹脂骨格中に導入してなるシラン化

樹脂が得られるのである。

所望により、これらのシラン化樹脂を水溶性もしくは水分散化するには、樹脂骨格中に導入された官能基(水酸基、カルボキシル基及びアミノ基)に応じて、酸性樹脂の場合にはアミン化合物(例えばモノエチルアミンに代表される脂肪族アミン類、ジエタノールアミンに代表されるアルカンールアミン類、ピリジンなどの環状アミン類)、アンモニア水又はアルカリ金属水酸化物で中和することによつて、一方、塩基性樹脂の場合には酢酸、乳酸などの脂肪酸やリン酸などの鉱酸で中和することによつて達成することができる。

本発明で用いるシラン化樹脂において、有機樹脂(アルコキシシラン化合物以外の構成するビニル単量体も含む)とアルコキシシラン化合物との構成割合は、固形分の重量百分比で、有機樹脂が70~99%、好ましくは80~95%、アルコ

キシシラン化合物が30~1%、好ましくは20~5%であつて、アルコキシシラン化合物が1%未満ではシリカ粒子との架橋効果が十分でなく、また、30%を超えて添加しても、架橋効果を更に著しくすることはできない。

(3) 複合体樹脂

これは、上記したシリカ粉末とシラン化樹脂とを、水および無機酸または有機酸の存在下で10℃以上、沸点以下の温度範囲で反応せしめることによつて得られる。

本発明での複合体樹脂製造におけるシリカとシラン化樹脂との配合割合は、固形分の重合百分比で5:95ないしは75:25、好ましくは20:80ないしは60:40である。シリカが5重量%未満であると形成被膜の耐食性が低下し、シリカが75%を超えると形成被膜のたわみ性、連続皮膜性が十分でなく亀裂を生じ易く、皮膜内部

での収縮破壊が起り易く上蓋塗膜との付着性が十分に得られない。

本発明における複合体樹脂を製造するに際しては、まず、シラン化樹脂のアルコキシシラン基中のアルコキシ基を加水分解してシラノール基($\text{Si}-\text{OH}$)とすることが必須条件となる。かかる加水分解触媒として水および無機酸あるいは有機酸が必要である。反応系における水の存在割合が反応速度に及ぼす影響は一般には特に著しいものではないが、極端に少ない場合、たとえば、0.1重量%未満では加水分解が緩慢にすぎ、実用性は乏しい。

加水分解触媒として用いられる無機酸または有機酸は解離定数値(PKa)が7以下の水溶性酸類が好ましい。具体的には塩酸、硫酸、硝酸、塩素酸、リン酸、オルトリン酸、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、アクリル酸、乳酸、シュウ酸、マレイ

ン酸、酒石酸、クエン酸、没食子酸などをあげることができる。また、反応は緩慢ではあるが塩基性触媒(金属水酸化物、アンモニア、アミン類)も使用することができる。

複合体樹脂を製造するには、まず、シラン化樹脂をその形態に応じて、水又は有機溶剤に溶解又は分散させて固形分40重量%以下として反応容器に仕込み、攪拌しながら加水分解触媒の水溶液を滴下する。引続いて、水分散又は有機溶剤分散したシリカ成分を加え十分に混合する。この混合液は常温下、好ましくは10℃以上で熟成することによつて複合体樹脂とすることができるが、強じんな被膜を得るためには混合液を50℃以上、沸点(通常105~110℃程度)以下の温度で連続的に加熱することが望ましく、具体的には50~90℃で加熱することによつて2成分(シラン化樹脂、シリカ)間の結合が充分に行われる。

加熱を継続するにしたがつて混合液の粘度は徐々に上昇するが、遂には粘度一定となり変化が認められなくなるから、その時期をもつて終点とし加熱を停止すれば良い。通常は終点に至るまでに0.5〜5時間を必要とする。

本発明に係る被膜処理組成物は、上記のごとく得られる複合体樹脂を主成分とするものであるが、必要に応じ、更にアミノ樹脂および(又は)エポキシ樹脂を配合することができる。かかる樹脂は架橋剤として作用し、複合体樹脂中の残存する官能基と脱水縮合反応や付加反応などによつて架橋硬化し、より強固な緻密な被膜を形成し、耐水性、耐アルカリ性、耐酸性、耐溶剤性を付与することができる。かかるアミノ樹脂としてはメタノールあるいはブタノールなどの1価アルコールでそれぞれ変性された従来から公知の尿素-ホルムアルデヒド縮合物、モノメリック及びポリメリッ

クのメラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などがあげられる。また、エポキシ樹脂は、その分子中のエポキシ基と複合体樹脂中のカルボキシル基との付加反応によつて架橋し、より強固な被膜を形成することができる。かかるエポキシ樹脂としては、前出の平均分子量が少くとも約350、好適には約350〜3000及びエポキシ当量が150〜3000、好適には200〜2000の範囲のポリフェノールグリシジルエーテル類などである。

前記したアミノ樹脂および(又は)エポキシ樹脂と複合体樹脂との配合割合は、重量百分率比で40/60〜5/95、好ましくは30/70〜10/90である。前記アミノ樹脂及び/又はエポキシ樹脂の使用量が前記範囲を越えると複合体樹脂本来の性能が十分に発揮できにくくなり、また前記範囲より少ないと架橋剤としての効果が十分でない。

本発明において上記の必須および所望成分の他に必要に応じて下記の物質を併用し更に硬化性、防食性、被膜の潤滑性、通電性などを付与することができる。すなわち、特公昭55-41711号公報に記載の如きチタン、ジルコニウム、アルミニウムなどのキレート化合物、特公昭57-30867号公報及び特開昭55-62971号公報に記載の如き酸素酸塩類、金属塩類等を併用することによつて、低温硬化が可能となる。

また、通常公知の防錆用顔料(例えば、クロム酸亜鉛、ストロンチウムクロメート、クロム酸カルシウム、鉛丹、亜酸化鉛、シアナミド鉛、鉛酸カルシウム、塩基性硫酸鉛、リン酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カリウム、メタホウ酸バリウムなど)や防錆剤(フェノール性カルボン酸類、有機リン酸類、フイテン酸、尿素誘導体類、イミダゾール誘導体類、亜硫酸塩類など)などを

添加して防食性を向上させることが可能である。また、二硫化モリブデン、ポリエチレン樹脂粉末、フッ素樹脂粉末などを併用して被膜の潤滑性を高め加工性を向上させることも可能である。

また、導電性物質を混合して通電性皮膜を形成する組成物とすることもでき、それによつて電気溶接性、電気泳動塗装性を付与することができる。かかる導電性物質としては、例えば亜鉛、アルミニウム、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、クロム、モリブデン、タンタステン、銅、鉛、錫などの金属粉末及びそれらの合金粉末、導電性カーボン、黒鉛の粉末、リン化鉄粉末、アルミニウムドープ酸化亜鉛粉末、酸化スズ-酸化チタン、酸化スズ-硫酸バリウム、酸化ニッケル-アルミナなどの半導体酸化物などがあげられる。

また、通常の加飾用に用いられる有彩色顔料あるいは体質顔料あるいは染料等を分散させて、有

彩色透明皮膜あるいは光学的隠ぺい性を有する皮膜を形成する組成物とすることもできる。

該複合体樹脂の樹脂酸価が40以上の場合には、アルカリ成分（たとえば、アンモニア、アミン、金属水酸化物等）で中和処理することにより水溶化または水分散化することも可能である。

さらに必要に応じて、従来公知の有機溶剤系又は水系有機樹脂のうち該複合体樹脂と相溶する樹脂を混合し、併用して諸性能を向上させることもできる。

本発明の組成物が塗装に供される被塗物としては、通常の金属（素材または成形品）であれば良く、例えば鉄、アルミニウム、亜鉛、錫、銅及びこれらの金属の合金類（合金金属として、例えば、亜鉛、アルミニウム、クロム、ケイ素、コバルト、ジルコニウム、スズ、チタン、鉄、鉛、ニッケル、マグネシウム、マンガン、モリブデン、リンなど

の一種又は2種以上に由来する）及びこれらの金属の複層金属板（2層以上の多層）、更にこれらの金属類に金属の防錆、塗装下地性を付与する目的で行われる一般公知の金属表面処理を施した金属類、例えばリン酸鉄、リン酸亜鉛、リン酸鉄亜鉛、リン酸カルシウムなどのリン酸塩処理、クロム酸、クロム酸クロム、リン酸クロム、電解クロメートなどのクロム酸塩処理、陽極酸化処理、ペーマイト処理などを施した表面処理金属をあげることができる。

本発明によつて得られた表面処理組成物は、特にクロメート系表面処理を施した上に塗布すると、耐水性、耐湿性、耐アルカリ性は言うに及ばず、すこぶる顕著な耐食性を示す皮膜を形成する。クロメート系表面処理を施すに際して、省力化、合理化、低公害化を目的とする場合や、自動車防錆鋼板を対象とした片面防錆処理を目的とする場合

には、特公昭45-38891号公報に記載されているような無水洗塗布型のクロメート処理が好適であり、片面処理の場合には電解クロメート法も有効である。

本発明に係る表面処理組成物は、前記した複合体樹脂から選ばれた1種もしくは2種以上を主成分とし、さらに必要に応じてエポキシ樹脂および（または）アミノ樹脂、キレート化合物、酸素酸塩類、金属塩類、防錆顔料、防錆剤、樹脂粉末、導電性物質、有彩色顔料、体質顔料、中和剤などを添加することもできる。

そして、該表面処理組成物は、固形分濃度を5～40重量％、好ましくは15～30重量％溶液に調製し、前記金属被塗物に従来公知の方法で塗装することによつて該金属の表面処理が行われるのである。該組成物塗布膜厚は特に制限されないが、通常は乾燥膜厚を基準として1～30ミクロ

ンとすることが好ましい。

塗装方法としては、例えばハケ塗り、スプレー塗り、ロール塗り、電着塗装、浸せき塗りなどの方法が利用できるので、コイル塗装から複雑な形状物、屋外構築物など広範囲の用途に応用できる。

本発明の組成物の硬化は、複合体樹脂の製造に用いる、有機樹脂を構成する成分の種別と性質に応じて、例えば常温～300℃の温度で2秒～30分程度の自然乾燥ないしは加熱によつて行なわれる。

また、複合体樹脂中の有機樹脂に重合体不飽和二重結合を導入したものをを用いれば、電子線または紫外線硬化法を用いることによつて、通常の電子線照射装置（100～300 KeV、30～100 mA）または紫外線照射装置（30～120 W/cm² 高圧水銀ランプ）で硬化させることもできる。

このようにして塗装して形成せしめた本発明に係る表面処理組成物の被膜は塗装下地処理性に優れている。すなわち、従来、公知のリン酸塩、クロレート処理被膜に比べて該処理被膜面に塗装した塗膜との付着性と耐食性などがすぐれており、かつ、無公害であることも大きな利点である。

また、本発明者が前記特公昭53-5914号公報などで提案した有機-コロイダルシリカ複合体による表面処理被膜に比べ、本発明による被膜は耐水性、耐アルカリ性、その表面に塗装した塗膜との付着性、耐有機溶剤性などがすぐれているのである。本発明に従って表面処理して形成された被膜面に塗装する塗料は特に制限されず、公知の溶剤系、水系、無溶剤系、粉体系などのいずれも塗布することができ、塗装目的によつて単層被膜から二、三層重ね塗り等の多層被膜のいずれも可能である。また、これらの塗料の塗装方法、焼

付も、スプレー、浸漬、ロール、電気泳動、静電等いずれの塗装も可能であり、焼付は上塗塗料の種類に応じて、常溫硬化から加熱硬化(約350℃まで可能)、赤外線硬化、紫外線硬化、電子線硬化などいずれの方法でも可能である。上塗塗料の塗装系としては、例えば、自動車用などの電着塗装-中塗塗装-上塗塗装システム、プレコートメタルなどのプライマー塗装-トップコートシステム、電化製品、鋼製製品などのワンコートシステム、船舶、橋梁、パイプなどの重防食塗装システム、塗料以外の樹脂ライニング、樹脂ラミネートシステムなども可能である。

また、該複合体樹脂は分子中に親水基と疎水基が適度に配合されているために前記の金属材料を始めとして、セラミックス、コンクリート、アスベストなどの無機材料、プラスチック、塗料塗装物体木材、紙などにも適用でき、該複合体の塗

膜機能として具備している金属の腐食抑制機能、表面硬度が高いため耐摩耗性、耐擦傷性の機能、シリカ成分にもとづく耐熱性^(熱性、熱)の機能、シラン化合物にもとづく耐汚染性の機能などを上記の被塗物上に塗布して素材の表面改質、加飾等に利用することができる。

以下に実施例及び比較例を示す。これらの例は本発明をより詳細に説明するためのものであつて、本発明の範囲を制限するものではない。部及びgは重量部及び重量gを示す。

1. シラン化樹脂の合成例

例1 シラン化-アクリル共重合体系樹脂の合成

温度計、攪拌機、冷却器、滴下ロートを備えた300mlの四ツ口フラスコにイソプロピルアルコール100部を入れ、フラスコ内の空気を窒素ガスで置換後、フラスコ内の温度を85℃に調整し、ステレン18部、メチルメタクリレート25部、 α -ブチルアクリレート20部、 N - α -ブチルシメチルアクリル^ルアミド7部、2-ヒドロキシエチルアクリレート10部、アクリル酸10部、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業株式会社、商品名「KBM503」)

10部およびアゾビスイソブチロニトリル3部よりなる単量体混合物を滴下ロートより約2時間を要して滴下する。滴下終了後、同温度にて1時間保ち、ついでアゾビスジメチルパレロニトリル1部とイソプロピルアルコール43部を滴下して、同



温度にて4時間反応を続けると重合率がほぼ100%、固形分約41%、酸価約64、水酸基価約45の無色透明な樹脂溶液を得た。

例2〜3 シラン化-アクリル共重合体樹脂の合成

表1の合成例2、3の単量体配合にもとずき上記の例1と同様にしてシラン化-アクリル共重合体樹脂を合成した。

例4 シラン化-アルキド樹脂の合成

フラスコ中にアミノ油100部、トリメチロールプロパン70部、リサージ0.07部を入れ、攪拌しながら窒素気流中で220℃まで加熱し、この温度で30分間反応させた後、冷却し、70℃になったところで無水フタル酸110部、キシロール13部を加え、攪拌しながら220℃まで加熱し、キシロール還流下で反応させ、酸価が15まで下がったときに反応を打ち切り、80℃まで冷

却したときにキシロール38部、エチレングリコールモノエチルエーテル32部を加え、固形分約70%で、酸価15、水酸基価約48のアルキド樹脂溶液を得た。

つづいてこのアルキド樹脂溶液をエチレングリコールモノエチルエーテルで固形分が40%になるまで希釈し、このアルキド樹脂溶液110部とγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業製、商品名「KBM403」)5部を加え、窒素気流中で200℃まで昇温し、この温度で2時間加熱還流して、固形分約42%、の無色透明な樹脂溶液を得た。

例5 シラン化-エポキシ樹脂の合成

エポキシ当量950を持つビスフェノールAタイプのエポキシ樹脂(シエル化学製、商品名、エポコート1004、)50部をエチレングリコールモノエチルエーテル25部とブチルカルビト-

ル25部の混合溶剤に溶解し、この溶液に攪拌下でγ-アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業製、商品名KBM602)5部を滴下する。この混合物を窒素気流中で200℃に昇温し、この温度で4時間還流下で加熱した後、冷却し70℃まで下つたときにエチレングリコールモノエチルエーテル25部を加え、固形分約40%の無色透明な樹脂溶液を得た。

例6 アクリル共重合体樹脂の合成

表-1の合成例6の単量体配合にもとずき上記の例1と同様の反応条件でアクリル共重合体樹脂溶液を合成した。

2 複合体樹脂の合成例

複合体樹脂の合成例1

シラン化樹脂の合成例1で得たシラン化アクリル共重合体樹脂溶液50.0部に対してジメチルアミノエタノール10.8部を混合し、加水し充分

に攪拌することによつて、固形分20%、pH約10のアクリル共重合体樹脂水分散液を得た。この水分散液300部をフラスコに仕込み、窒素ガス気流下で十分攪拌しながら、40%オルトリン酸水溶液20gを徐々に滴下する。つづいてコロイダルシリカ(日産化学工業製、商品名、「スノーデックス-N」)の固形分20%の水分散液200部を徐々に滴下する。この混合物を85℃に加熱して、同温度で2時間還流下で保持して反応せしめ、固形分約20%の無色透明な水分散性の複合体樹脂液1を得た。

複合体樹脂の合成例2

シラン化樹脂の合成例1で得たシラン化アクリル共重合体樹脂溶液の固形分をエチレングリコールモノエチルエーテルで30%に調整した溶液200部をフラスコ中に仕込み、窒素ガス気流下で十分攪拌しながら、40%オルトリン酸水溶液20g

を徐々^{*}に滴下する。つづいて、オルガノシリカゾル（日本触媒化成物製、）の固形分20%のイソプロピルアルコール分散液200部を徐々^{*}に滴下する。この混合物を、85℃に加熱して、同温度で4時間還流下で保持して反応せしめ、固形分約20%の無色透明な溶剤分散性の複合体樹脂液2を得た。

複合体樹脂の合成例3～6

複合体樹脂の合成例1及び2において、組成物原料を表-2に記載した配合量及び合成条件として、それ以外は該合成例1及び2と同様にして合成し、それぞれの複合体樹脂液3～6を得た。

複合体樹脂反応物の合成例7

シリカ樹脂の合成例6で得たアクリル共重合体樹脂溶液500部に対してジメチルアミノエタノール108部を混合し、加水後充分に攪拌することによつて、固形分20%、 η_{sp} 約1.0のアクリル共

ル共 合系樹脂水分散液を得た。この水分散液300部をフラスコ中に仕込み、さらに室温下で十分に攪拌しながらコロイダルシリカ（日産化学工業物製、商品名「スノーテックスN」）の固形分20%、水分散液200部を徐々^{*}に滴下した。滴下終了後、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（前出）7部を攪拌下で滴下混合し、ついで85℃に加熱して、同温度にて2時間保持して反応せしめ、乳白色で水分散性の複合体反応物7を得た。

複合体樹脂反応物の合成例8

合成例6で得たアクリル共重合体樹脂溶液の固形分をエチレングリコールモノエチルエーテルで30%に調整した溶液200部をフラスコ中に仕込み、酸素ガス気流下で十分攪拌しながら、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（前出）7部を滴下する。つづいて40%オルトリン

水溶液20部を滴下する。更にオルガノシリカゾル（前出）の固形分20%のイソプロピルアルコール分散液200部を滴下する。この混合物を85℃に加熱して、同温度で4時間還流下で保持して反応せしめ、固形分約20%の無色透明な溶剤分散性の複合体樹脂反応物8を得た。

実施例 1

シリケート系アルカリクリーナー（日本シービーケミカル社製、商品名「CC561B」）で脱脂処理した電気亜鉛メッキ銅板に、前記で合成した複合体樹脂液1を乾燥膜厚で2ミクロンになるように塗布し、銅板温度が180℃に到達する熱風雰囲気中で60秒間焼付した。この塗板について塩水噴霧試験、塩水噴霧-乾燥-湿潤のサイクル試験Ⅰ、塩水浸漬-乾燥-湿潤のサイクル試験Ⅱ、湿潤試験および、塗膜付着試験を行つたところ表-5に示したようにいずれも優れた性能を示した。

また、この塗板にカチオン電着塗料（関西ペイント物製、エレクトロン9210）を電着塗料（電圧DC200V3分通電、浴温度08～30℃、焼付175℃-30分）した（膜厚20ミクロン）塗板についても上記の塩水噴霧試験、サイクル試験Ⅰ、Ⅱ、塗膜付着試験を行つたところ表-6に示したようにいずれも優れた性能を示した。

実施例 2

実施例1において複合体樹脂液1の固形分8部に対して、メチル^化尿素樹脂（三井東圧化学物製、商品名「UPR65」）を固形分で2部添加した組成物としたほかは実施例1と全く同様にして塗板の作成および性能試験を行なつた。その結果を表-5および表-6に示した。いずれも優れた性能を示した。

実施例 3

実施例1において用いた被塗物金属の電気亜鉛

メッキ鋼板にクロメート処理剤（関西ペイント社製、商品名「アコメットC」、クロム酸クロム系塗布型処理剤）をクロム量1〜50mg/m²になる様に塗布し、引続いて金属温度が150℃に到達する雰囲気中で30秒間焼付処理したクロメート処理金属板を用いて、上記の実施例1と同様にして塗板を作成し、性能試験を行つたところ、いずれも優れた性能を示した。その結果を後記表-5及び表-6に示す。

実施例 4〜18

実施例1、実施例2及び実施例3に準じて、複合体樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂を表-3に記載のごとく配合して得た組成物を同表に示した被塗物に塗装して塗板を作成して、性能試験を行つたところいずれも優れた性能を示した。その結果を後記表-5及び表-6に示す。

なお、実施例6及び12はそれぞれリン酸亜鉛

（日本パーカラライジング特製、ボンデライト® 3004）による処理（化成処理量は1g/m²）及び10%無水クロム酸リンス処理を行つた被塗物金属を用いた。また、実施例9、実施例15、実施例18のクロメート処理は実施例3に準じた。

実施例 19〜24

前記で合成した複合体樹脂1〜6の樹脂の固形分8部に対してメチル化メラミン2部を添加した組成物を、実施例1に記載のクリーナーで脱脂処理した溶融亜鉛メッキ鋼板に乾燥膜厚で2ミクロンになるように塗布し、引続いて鋼板温度が180℃に到達する。雰囲気中で60秒間焼付処理した。この複合体表面処理板にアミノアルキド塗料（商品名「アミラック」、関西ペイント特製）を塗布し、120℃で20分間加熱して、全膜厚20ミクロンの塗板を作成した。この塗板の塩水噴霧試験による耐食性は、現行のリン酸亜鉛処理亜鉛鋼

板に比べて著しくすぐれた性能を示した。その結果を表-7に示した。

実施例 25〜30

実施例19〜24によつて作成した複合体表面処理板にプレコートメタル用エポキシプライマー塗料（商品名「EPカラー-8470プライマー」、関西ペイント特製）を塗布し、210℃で50秒間加熱して、乾燥膜厚5ミクロンの塗板を作成し、引き続き、ポリエステル系上塗り塗料（商品名「EPカラー-1470、ブルー」、関西ペイント特製）を塗布し、220℃で50秒間加熱して、全乾燥膜25ミクロンの塗板を作成した。この塗板の塩水噴霧試験による耐食性は現行のリン酸亜鉛処理亜鉛メッキ鋼板およびクロム酸クロム処理亜鉛メッキ鋼板に比べて著しく優れた性能が認められた。その結果を後記表-8に示した。

比較例 1〜3

実施例1〜3において複合体樹脂液1を、複合体樹脂反応物の合成例7で得られたものに代えた以外は同様にして塗板を作成し、本発明になる複合体樹脂と比較したところ、特に塩水浸漬-乾燥-湿潤のサイクルテストⅡでの耐食性及び電着塗装での排水テスト後の塗膜付着性で、本発明になる複合体樹脂が良好な結果を示した。その結果を表-5、表-6に示す。

比較例 4

実施例5における複合体樹脂液3を複合体樹脂反応物の合成例8で得られたものに代えた以外は同様にして塗板を作成して性能比較したところ、比較例1〜3の結果と同様であつた。結果を表-5、表-6に示す。

比較例 5〜7

実施例2、8および11における複合体樹脂を

シラン化樹脂合成例1～3で得られたシラン化樹脂1～3に代えてアミノ樹脂又はエポキシ樹脂との組成物を作り(表-4記載)、同様にして塗板を作成し試験したところ、複合体樹脂系に比べて耐食性が著しく劣つた結果を表-5、表-6に示す。

比較例 8～10

実施例5、14、17において複合体樹脂の構成材料を常温で単に混合した組成物を作り(触媒なし、加熱反応なし)、同様にして塗板を作成し試験したところ、複合体樹脂系に比べ、耐食性が著しく劣つていた。結果を表-5、表-6に示す。

実施例5と比較例10、実施例14と比較例8、実施例17と比較例9がそれぞれ対応する。

比較例 11～20

実施例19～30において、それらの複合体樹脂の基体樹脂であるシラン化樹脂の固形分8部に

対してメチル化メラミン(前出、サイメル303)2部を添加した組成物を作り、実施例19～30に準じて塗板を作成し試験したところ、表-7、表-8に示したごとく上塗膜の付着性、耐食性で複合体樹脂系に比べ著しく劣つていた。比較例11、16ではシリカ樹脂合成例1、比較例12、17ではシリカ樹脂合成例2、比較例13、18ではシリカ樹脂合成例3、比較例14、19ではシリカ樹脂合成例4、比較例15、20ではシリカ樹脂合成例5のものをそれぞれ使用した。



表-1 シラン化アクリル共重合体及びアクリル共重合体の単体配合表

単体名	合成例	2	3	6
ビニルトリエトキシシラン	*1	5	—	—
ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン	*2	—	20	—
ステレン		23	6	28
メチルメタクリレート		25	25	25
n-ブチルアクリレート		20	20	20
N-n-ブトキシメチルアクリルアミド		7	7	7
2-ヒドロキシエチルアクリレート		10	10	10
アクリル酸		10	10	10
樹脂固形分 %		42	40	40

*1: 信越化学工業株式会社、商品名 KBE-1003

*2: 信越化学工業株式会社、商品名 KBC-1003

表 - 2 複合体の合成、配合例及び条件

原料及び条件	複合体の合成例	3	4	5	6
シラン化樹脂液 (シラン化樹脂の合成例2)	42%溶液	200 (部)	—	—	—
「 (3)	40%溶液	—	100	—	—
「 (4)	42%溶液	—	—	100	—
「 (5)	40%溶液	—	—	—	175
コロイダルシリカ Ⅲ 3	20%水分散液	—	300	—	—
オルガノシリカゾル Ⅳ 4	20%溶剤分散液	—	—	200	135
シリカ粉末 Ⅴ 5	20%水分散液	100 (部)	—	—	—
ジメチルアミノエタノール		27 (部)	14	—	—
5%塩酸水溶液		5 (部)	20	15	—
40%リン酸水溶液		—	—	—	20
反応物の形態		水系	水系	溶剤系	溶剤系
反応温度		85℃	85	85	85
反応時間		2(時間)	2	4	4

Ⅲ 3 日産化学工業株式会社「スノーテック^ス-N」

Ⅳ 4 日本触媒化成株式会社

Ⅴ 5 デクス株式会社「アエロジル200」



表-3 実施例の配合割合(※6)及び塗板条計

実施例	複合体樹脂		アミノ樹脂・エポキシ樹脂		膜厚 μm	被塗物金属	
	合成例	量	種類 ⑦	量		種類	処理量
1	1	10	—	0	2	電気亜鉛メッキ	—
2	1	8	アミノ樹脂 ⑧(1)	2	2	同上	—
3	1	10	—	0	2	同上 クロメート処理板	Cr 50mg/㎡
4	3	10	—	—	2	冷延鋼板	—
5	3	8	アミノ樹脂 ⑧(2)	2	2	同上	—
6	3	10	—	0	2	同上 リン酸亜鉛処理板	2g/㎡
7	2	10	—	0	2	ニッケル-亜鉛メッキ鋼板	—
8	2	9	アミノ樹脂 ⑧(3)	1	2	同上	—
9	2	10	—	0	2	同上 クロメート処理板	Cr 50mg/㎡
10	4	10	—	0	2	鉄-亜鉛メッキ鋼板	—
11	4	9	エポキシ樹脂 ⑨(4)	1	2	同上	—
12	4	10	—	0	2	同上 リン酸亜鉛処理板	2g/㎡
13	5	10	—	0	2	アルミニウム板	—

14	5	9	エポキシ樹脂 ⑨(5)	1	2	アルミニウム板	—
15	5	10	—	0	2	同上 クロメート処理板	Cr 50mg/㎡
16	6	10	—	0	2	アルミニウム-亜鉛鋼板	—
17	6	8	アミノ樹脂 ⑧(6)	2	2	同上	—
18	6	10	—	0	2	同上 クロメート処理板	Cr 50mg/㎡

※6: 複合体樹脂及びアミノ樹脂・エポキシ樹脂はいずれも固形分量

※7: 種類

※(1): メチル化尿素樹脂(三井東圧精製、商品名「UFR65」)

※(2): メチルメラミン樹脂(「サイメル303」)

※(3): メチルメラミン樹脂(「サイメル325」)

※(4)、(5): エポキシ樹脂(「エポキシ-834」)

※(6): ベンゾグアナミン樹脂(「サイメル1123」)

表 - 4 比較例、配合割合及び塗板条件

比較例	基 体 樹 脂		添 加 物		膜厚 μm	被 塗 物 金 属	
	種 類	量 ※8	種 類	量 ※8		種 類	処理量
1	複合樹脂 合成例7	10	—	0	2	電気亜鉛メッキ鋼板	—
2	同 上	8	アミノ樹脂	2	2	同 上	—
3	同 上	10	—	0	2	同 上 クロメート処理板	Cr50mg/d
4	複合樹脂 合成例8	8	アミノ樹脂	2	2	ニッケル-亜鉛メッキ鋼板	—
5	シラン化樹脂 合成例1	8	アミノ樹脂	2	2	電気亜鉛メッキ鋼板	—
6	シラン化樹脂 合成例2	9	アミノ樹脂	1	2	ニッケル-亜鉛メッキ鋼板	—
7	シラン化樹脂 合成例3	9	エポキシ樹脂	1	2	鉄-亜鉛メッキ鋼板	—
8	シラン化樹脂 合成例4	4.5	エポキシ樹脂 オルガノシリカ	1 4.6	2	アルミニウム板	—
9	シラン化樹脂 合成例5	5.8	アミノ樹脂 オルガノシリカ	1.7 2.5	2	アルミニウム-亜鉛メッキ鋼板	—
10	シラン化樹脂 合成例1	5.0	アミノ樹脂 シリカ粉末	1.7 3.3	2	冷延鋼板	—

※8： 基本樹脂及び添加物はいずれも固形分量

表 - 5 表面処理板の結果

項目 例	付着試験 ※9	耐 食 試 験			浸漬試験 ※13	溶接試験 ※14
		塩水噴霧試験 ※10	サイクル試験Ⅰ ※11	サイクル試験Ⅱ ※12		
実施例1	100/100	48	異常なし/5 (mm)	異常なし/4 (mm)	異常なし	1500
2	“	72	“ /2	“ /3	“	“
3	“	600	“ /0	“ /0	“	“
4	“	24	“ /10	“ /10	“	“
5	“	48	“ /10	“ /10	“	“
6	“	120	“ /10	“ /10	“	“
7	“	408	“ /2	“ /3	“	“
8	“	480	“ /2	“ /1	“	“
9	“	2000<	“ /0	“ /0	“	“
10	“	196	“ /3	“ /4	“	“
11	“	240	“ /1	“ /2	“	“
12	“	600	“ /0	“ /0	“	“
13	“	312<	“ /4	“ /3	“	“

実施例 14	100/100	960	異常なし/2 (mm)	異常なし/1 (mm)	異常なし	1500
15	1	2000<	1/0	1/0	1	1
16	1	240	1/3	1/3	1	1
17	1	960	1/1	1/2	1	1
18	1	2000<	1/0	1/0	1	1
比較例 1	1	24	白さび/10	ふくれ/赤さび	1	1
2	1	48	1/6	ふくれ/10<	1	1
3	1	480	1/3	異常なし/8	1	1
4	1	960	1/4	ふくれ/3	1	1
5	1	8>	赤さび/赤さび	赤さび/赤さび	ふくれ	1
6	1	240	1/1	1/1	1	1
7	1	120	1/1	1/1	1	1
8	1	120	白さび/白さび	白さび/白さび	1	1
9	1	120	赤さび/赤さび	赤さび/赤さび	1	1
10	1	8>	1/1	1/1	1	1

表 - 6 電着塗装板の結果

項目 例	付着試験		耐食試験			浸潤試験
	一次 <small>※9</small>	二次 <small>※15</small>	塩水噴霧試験	サイクル試験Ⅰ	サイクル試験Ⅱ	
実施例 1	100/100	100/100	144	異常なし/4	異常なし/6	異常なし
2	1	1	240	1/3	1/4	1
3	1	1	960	1/2	1/2	1
4	1	1	96	1/10	1/10	1
5	1	1	96	1/10	1/10	1
6	1	1	240	1/10	1/10	1
7	1	1	960	1/2	1/2	1
8	1	1	1320	1/2	1/2	1
9	1	1	2000<	1/0	1/0	1
10	1	1	960	1/5	1/4	1
11	1	1	720	1/4	1/3	1
12	1	1	1080	1/1	1/2	1
13	1	1	600	1/4	1/4	1

実施例 14	100/100	100/100	960	異常なし/4	異常なし/3	異常なし
15	1	1	2000<	/1	/1	1
16	1	1	480	/3	/4	1
17	1	1	720	/3	/3	1
18	1	1	2000<	/1	/1	1
比較例 1	1	20/100	120	/10<	ふくれ/10<	1
2	1	40/100	144	/6	/10<	1
3	1	60/100	840	/4	/10	1
4	1	50/100	2000<	/0	/6	1
5	1	50/100	48	ふくれ/10<	/10<	ふくれ
6	1	40/100	360	/10<	/10<	1
7	1	60/100	120	/10<	/10<	1
8	1	40/100	360	/10<	/10<	1
9	1	60/100	240	/10<	/10<	1
10	1	20/100	48	/10<	/10<	1

表-7 アミノアルキド塗装板の結果

例	項目	樹脂	付着試験	塩水噴霧試験 ^{※16} 480時間	湿潤試験 480時間
実施例 19	複合体樹脂	合成例1	100/100	異常なし/2	異常なし
20	1	2	1	1/2	1
21	1	3	1	1/4	1
22	1	4	1	1/1	1
23	1	5	1	1/2	1
24	1	6	1	1/2	1
比較例 11	シラン化樹脂	合成例1	80/100	ふくれ/10<	1
12	1	2	0/100	1/10<	1
13	1	3	100/100	1/10<	1
14	1	4	50/100	1/10<	1
15	1	5	100/100	1/10<	1

表-8 エポキシ-ポリエステル塗装板の結果

例 項目	樹 脂	付 着 試 験	塩水噴霧試験 ※16 2000時間	優劣試験
実施例25	複合体樹脂 合成例1	100/100	異常なし/2	異常なし
' 26	' ' 2	'	' /1	'
' 27	' ' 3	'	' /3	'
' 28	' ' 4	'	' /0	'
' 29	' ' 5	'	' /1	'
' 30	' ' 6	'	' /1	'
比較例16	シラン化樹脂合成例1	60/100	ふくれ/10<	ふくれ
' 17	' ' 2	0/100	/10<	'
' 18	' ' 3	80/100	/10<	'
' 19	' ' 4	40/100	/10<	'
' 20	' ' 5	100/100	/10<	'

塗膜表面にそれぞれ1mm間隔で各11本づつ直交し、かつ素地面に達する直線状の刻目を鋭いナイフを用いてつくり、100個のごぼん目が得られるように処理したのち、エリクセン押出試験機にかけ裏面から深さ5mmまで押出し変形させた。ごぼん目部分の中心と押出しの中心とは一致させた。つぎにごぼん目部分の被膜表面に巾20mmのセロハン粘着テープを手で強く押し付けて密着させ、急速に引きはがして除かれずに残つたごぼん目の数を調べ、その数で試験成績を表示した。

※ 10

JIS-Z-2371による。塗面に素地に達するようにナイフでクロスカットを入れ、その部分からの片面被膜剥離巾が2mmに達するまでの時間で評価した。

※10と同様にしてクロスカットした塗板について、5%NaCl、35℃塩水噴霧試験2時間-60℃乾燥2時間-40℃、100%RHの湿潤試験4時間を1サイクルとし、100サイクル後の塗面状態とクロスカット部の剥離巾で評価した。平面部外観/クロスカット部剥離巾(mm)

※ 12

※10と同様にしてクロスカットした断板について、5%NaCl、40℃の塩水浸漬7.5分-60℃乾燥15分-40℃、100%RHの優劣試験7.5分を1サイクルとし2000サイクル後の塗面状態とクロスカット部の剥離巾で評価した。平面部外観/クロスカット部剥離巾(mm)

※ 13

JIS-Z-0228による。

塗板を50℃、100%RHの優劣試験箱の中

に2000時間置いた後とり出し、塗面状態を観察した。

※ 14

溶接電流8KA、電極間加圧200kg、電極チップJIS・CP型4.5mmφ通電時間100/50HZの条件で溶接し、溶接部材の引張り強度が400kg以上確保できる打点数で評価した。

※ 15

電着塗装した塗板を40℃温水中に240時間浸漬後、室温にて24時間放置し、※9に準じて付着性試験をした。

※ 16

JIS-Z-2371による、塗面にナイフでクロカットを入れ、所定時間塩水噴霧テストの後の塗面状態とクロスカット部の剥離巾で評価した。
平面部外側/クロスカット部剥離巾(mm)